

## **Translation of the Claims**

Publication number: **JP58-095658A**

Date of publication of application: June 7, 1983

Application number: **JP56-192367**

Date of filing: November 30, 1981

Inventors: Michiyasu KOMATSU, Akihiko TSUGE and Katsutoshi YONEYA

Assignee: TOSHIBA CORPORATION

### **METHOD FOR PRODUCING SILICONE NITRIDE SINTERED COMPACT**

1. A method for producing a silicone nitride sintered compact, the method comprising:  
compressing to form a cake a mixture of powdered metallic silicone of 2  $\mu\text{m}$  in diameter, powdered silicone nitride, powdered oxide of an element of group IIIa of the periodic table, and powdered aluminum oxide;  
sintering the cake under a nitrogen atmosphere; and  
densifying the obtained sintered body at a temperature of 1750 to 1850 °C under a non-oxidizing atmosphere.
2. The method for producing a silicone nitride sintered compact according to claim 1, wherein the powder mixture contains a powder of at least one compound selected from the group consisting of aluminum nitride, titanium oxide and zirconium oxide.
3. The method for producing a silicone nitride sintered compact according to claim 1, wherein the powder mixture is composed of 60 to 90 weight % of powdered metallic silicone having a diameter of 2  $\mu\text{m}$  or less, 10 weight % or less of powdered oxide of an element of group IIIa of the periodic table, 5 weight % or less of powdered aluminum oxide having a diameter of 0.5  $\mu\text{m}$  or less and powdered silicone nitride having a diameter of 2  $\mu\text{m}$  or less for the remaining portion.
4. The method for producing a silicone nitride sintered compact according to claim 3, wherein the powder mixture contains a powder of at least one selected from the group consisting of aluminum nitride having a diameter of 1  $\mu\text{m}$  or less at 5 weight % or less,

titanium oxide having a diameter of 0.5  $\mu\text{m}$  or less at 1 weight % or less, zirconium oxide having a diameter of 0.5  $\mu\text{m}$  or less at 1 weight % or less.

5. The method for producing a silicone nitride sintered compact according to claim 1, wherein the sintering is carried out at a temperature in a range between 1200 to 1500 °C under a nitrogen gas.

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開  
⑰ 公開特許公報 (A) 昭58—95658

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/58

識別記号 102  
厅内整理番号 7158—4G

⑯ 公開 昭和58年(1983)6月7日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 4 頁)

⑯ 窒化ケイ素焼結体の製造方法

⑰ 特 願 昭56—192367  
⑰ 出 願 昭56(1981)11月30日  
⑰ 発明者 小松通泰  
川崎市幸区小向東芝町1番地東  
京芝浦電気株式会社総合研究所  
内  
⑰ 発明者 柏植章彦  
川崎市幸区小向東芝町1番地東

京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

⑰ 発明者 米屋勝利  
川崎市幸区小向東芝町1番地東  
京芝浦電気株式会社総合研究所  
内  
⑰ 出願人 東京芝浦電気株式会社  
川崎市幸区堀川町72番地  
⑰ 代理人 弁理士 津国肇

明細書

1. 発明の名称

窒化ケイ素焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 粒径 2μm 以下の金属ケイ素の粉末と窒化ケイ素の粉末と周期律表Ⅲa族の酸化物の粉末と窒化アルミニウムの粉末とから成る混合粉末を、加圧成形して圧粉体とし、ついで、前記圧粉体を窒化焼結した後、得られた焼結体を非還元性雰囲気中で 1750 ~ 1850 °C の温度で緻密化することを特徴とする窒化ケイ素焼結体の製造方法。

2. 前記混合粉末が、更に、窒化アルミニウム、窒化チタニウム、窒化ジルコニウムから選ばれる少くとも 1 種の化合物の粉末を含有した特許請求の範囲第 1 項記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

3. 前記混合粉末が、粒径 2μm 以下の金属ケイ素の粉末 60~90 重量% と粒径 1μm 以下の周期律表Ⅲa族の酸化物の粉末 10 重量%

以下と粒径 0.5 μm 以下の窒化アルミニウムの粉末 5 重量% 以下と残部は粒径 2μm 以下の窒化ケイ素の粉末とから成る特許請求の範囲第 1 項記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

4. 前記混合粉末が、更に、粒径 1μm 以下の窒化アルミニウムの粉末 5 重量% 以下、粒径 0.5 μm 以下の窒化チタニウムの粉末 1 重量以下、粒径 0.5 μm 以下の窒化ジルコニウムの粉末 1 重量% 以下の少くなくとも 1 種の粉末を含有する特許請求の範囲第 3 項記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

5. 前記窒化処理を、窒素ガス中、1200~1600 °C の温度域で行なう特許請求の範囲第 1 項記載の窒化ケイ素焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は窒化ケイ素焼結体の製造方法、更に詳しくは、高強度で焼結時の寸法収縮の小さい窒化ケイ素焼結体の製造方法に関する。

## 発明の技術的背景と問題点

窒化ケイ素( $Si_3N_4$ )は、低熱膨張係数、高熱伝導率のため熱衝撃に強く、機械的強度は高温でも低下せず、また、各種の薬品及び溶融金属に対して極めて高い耐食性を示すセラミックスである。そのため、その焼結体に関しては金属溶融るつぼ、ガスターピン翼などの応用面が広く期待されている。

$Si_3N_4$ の焼結体は主として次のような方法で製造されている。第1の方法は反応焼結法と呼ばれるもので、これは、金属ケイ素(Si)の粉末で予め必要な形を成形し、この成形体を窒素気流中で約1400°Cに加熱して前記成形体を窒化するものである。この方法においては、窒化反応による成形体の収縮は小さいのでその寸法変化を生じないという利点がある反面、得られた焼結体が多孔構造になるという欠点を有する。

他の方法としては、 $Si_3N_4$ の粉末に各種の焼結助剤(例えば、 $MgO$ 、 $Y_2O_3$ )を所定量添加して圧粉体として成形し、これを例えば黒鉛窯中で

1700~1800°Cに加熱しながら加圧するというホットプレス法がある。この方法によれば、緻密質で高密度の窒化ケイ素焼結体が得られるが、反面、この焼結時における寸法変化が大きく寸法精度の高い焼結体を得ることは困難である。

これら従来の方法における以上のような問題点を解決するために、例えば $Si_3N_4$ の粉末とSiの粉末と $Y_2O_3$ のような焼結助剤から成る混合粉末にステアリン酸のような粘結剤を添加した後、加圧して成形体とし、この成形体を $N_2$ 気流中で加熱して成形体中のSiを窒化して焼結体とする方法が提案されている(特公昭48-38448号参照)。

上記した方法の場合、Siの粉末が窒化するとその系は発熱する。したがって、Si粉末が緻密であつて金体としてのSiと反応する表面積が大きいと、窒化反応による熱量が増大しその系の温度が上昇する。温度がSiの融点以上になると、Si金体が窒化する前にSiの粉末が液状に液化し、以後 $N_2$ の浸透拡散が進行しにくくなり、得られた焼結体が不均一となつて破損、ひび割れ等の原因を

招く。

このような事態は、用いるSiの粉末を粗粒とし金体としての表面積を小さくすれば防ぐことはできる。しかしながら、その場合には、得られた焼結体が緻密化せず、機械的強度は低下するという難点を生じ、緻密化のためにはより高温での焼結を必要とする。

## 発明の目的

本発明は、機械的強度が大きく、しかも焼結時の寸法変化の小さい窒化ケイ素焼結体の製造方法の提供を目的とする。

## 発明の概要

本発明方法は、粒径2μm以下の金属ケイ素(Si)の粉末と窒化ケイ素( $Si_3N_4$ )の粉末と周期律表Ⅲa族の酸化物の粉末と酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )の粉末とから成る混合粉末を、加圧成形して圧粉体とし、ついで、前記圧粉体を窒化焼結した後、得られた焼結体を非酸化性雰囲気中で1750~1850°Cの温度域で緻密化することを特徴とする。

本発明方法にかかる混合粉末において、Siの

粉末は焼結体の原形を成形するための成分であり、かつ $Si_3N_4$ 源として機能する。用いるSiの粉末はその粒径が2μm以下であることが必要で、2μmを超えると得られる焼結体が緻密化しない。また、Siの粉末は混合粉末において60~90重量%の範囲内で含有されていることが好ましく、60重量%未満の場合には原型を成形するときに困難性が生じひいてはそれが焼結体の高強度化に悪影響を及ぼす。また、90重量%を超えると、窒化反応時の発熱量が大きくなりすぎて、Siの粉末の液化現象を招き易くなる。

混合粉末における周期律表Ⅲa族の酸化物及び $Al_2O_3$ は得られる焼結体の緻密化に寄与する成分であり、高強度化・耐食性を高めるために必要である。周期律表Ⅲa族の酸化物としては、 $Be_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $Pr_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ などをあげることができるが、これらのうち、 $Y_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ は焼結体の特性をとくに向上させてるので好んで用いられる。

周期律表Ⅲa族の酸化物の粉末の粒径は1μm以下、

$\text{Al}_2\text{O}_3$  の粉末の粒径は 0.5  $\mu\text{m}$  以下の微粉末であることが好ましく、それぞれは、混合粉末の 10 重量% 以下及び 5 重量% 以下の配合量であることが好ましい。混合粉末において、残部は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の粉末によつて構成される。ここで  $\text{Si}_3\text{N}_4$  は  $\text{Si}$  の緻化に伴う発熱を抑制する機能を果す。その粒径は焼結体を緻密化するために 2  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

本発明にかかる混合粉末は、上記した各成分を必須として構成されるが、焼結体の特性を向上させるために、混合粉末には更に、緻化アルミニウム ( $\text{AlN}$ )、緻化チタニウム ( $\text{TiO}_2$ )、緻化ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) の群から選ばれる少くとも 1 種の化合物の粉末を配合することが好ましい。 $\text{AlN}$  の粉末の場合には、粒径 1  $\mu\text{m}$  以下でその配合量は 5 重量% 以下、 $\text{TiO}_2$  の粉末の場合には、粒径 0.5  $\mu\text{m}$  以下で 1 重量% 以下、 $\text{ZrO}_2$  の粉末の場合には、粒径 0.5  $\mu\text{m}$  以下で 1 重量% 以下に設定されるとことが好ましい。

このようにして各成分を配合して成る混合粉末

を、所定の方法で加圧成形して所望形状の圧粉体とする。加圧成形は通常、室温下、100~1000  $\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力で行なわれる。

得られた圧粉体を、ついで、 $\text{N}_2$  罩気中で温度 1200~1500  $^\circ\text{C}$  に焼成して緻化焼結する。このとき、発生する反応熱を奪つて緻化反応を促進させるために、 $\text{N}_2$  は通流しておくことが好ましい。圧粉体中の  $\text{Si}$  は緻化されて  $\text{Si}_3\text{N}_4$  となり、かつ金体が強固に焼結される。温度が 1200  $^\circ\text{C}$  より低い場合には、上記の緻化反応は起生せず、逆に 1500  $^\circ\text{C}$  を超えると反応系を徐々に加熱するだけとなり熱エネルギー的には不経済である。

得られた緻化ケイ素焼結体は、つぎに、非緻化性罩気中で 1750~1850  $^\circ\text{C}$  に加熱して緻密化する。この緻密化処理にあつては、外部から供給する熱エネルギーを有効たらしめ、かつ、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の蒸発を抑制するために、金体を密閉容器の中に収納して行なうことが好ましい。非緻化性罩気としては、通常、 $\text{N}_2$  ガス罩気が適用される。また、緻密化処理時の温度が 1750  $^\circ\text{C}$  より低い場合

には、その緻密化が必ずしも充分に達成されず、逆に 1850  $^\circ\text{C}$  を超えると焼結体の蒸発現象が顕著になり経済的に不利である。

#### 実験の実施例

##### 実施例 1

粒径 1.5  $\mu\text{m}$  の  $\text{Si}$  の粉末 78.8 g (78.8 重量%)、粒径 1.0  $\mu\text{m}$  の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の粉末 10 g (10 重量%)、粒径 0.8  $\mu\text{m}$  の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の粉末 5 g (5 重量%)、粒径 0.2  $\mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粉末 3 g (3 重量%)、粒径 1.0  $\mu\text{m}$  の  $\text{AlN}$  の粉末 3 g (3 重量%)、粒径 0.5  $\mu\text{m}$  の  $\text{TiO}_2$  の粉末 0.2 g (0.2 重量%) を充分に混合した。得られた混合粉末を 50.0  $\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力で加圧成形して、たて 35 mm 横 35 mm 厚み 10 mm の板状圧粉体とした。この圧粉体の緻密度は 1.6 g/cm<sup>3</sup> であつた。

この圧粉体を 36/hz の  $\text{N}_2$  気流中で、室温から 1100  $^\circ\text{C}$  までは 100  $^\circ\text{C}/\text{hr}$  の昇温速度、1100  $^\circ\text{C}$  から 1400  $^\circ\text{C}$  までは 15  $^\circ\text{C}/\text{hr}$  の昇温速度で加熱し、1400  $^\circ\text{C}$  で 5 時間保持して緻化焼結した。

得られた焼結体を  $\text{N}_2$  罩気中、1780  $^\circ\text{C}$  で 120 分間加熱処理して緻密化した。

焼結体の緻密度 3.23 g/cm<sup>3</sup>、3 点曲げ強さ 81 kg/mm<sup>2</sup> (室温)、圧粉体からの収縮率 7 % であつた。

##### 実施例 2~8

粒径の異なる各成分の粉末を表に示した組成で配合し、実施例 1 と同様の方法で圧粉体とした。圧粉体を  $\text{N}_2$  気流中で表に示した焼結条件で焼結した。得られた焼結体の緻密度、3 点曲げ強さ (室温)、収縮率を測定した。以上の結果を一括して表に示す。

成 分 組 成 率	組成(重量%)										焼結条件		特性									
	Si		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CeO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		AlN		TiO <sub>2</sub>		ZrO <sub>2</sub>		窒化焼結	緻密化	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	曲げ強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	収縮率 (%)	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>									
実施例2	85	—	5	—	7	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	1400°C×5hr	1780°C×2hr	3.20	78	7.8	
比較例1	—	85	—	5	—	7	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	1400°C×5hr	1780°C×2hr	3.11	55	5.3	
実施例3	85	—	5	—	6	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	1	—	1400°C×5hr	1780°C×2hr	3.21	75	7.6
比較例2	—	85	—	5	—	6	—	—	—	3	—	—	—	—	—	1	—	1400°C×5hr	1780°C×2hr	3.05	50	5.1
実施例4	80	—	10	—	6	—	—	—	2	—	1.5	—	0.5	—	—	—	—	1400°C×5hr	1780°C×2hr	3.21	77	8.8
比較例3	—	80	—	10	—	6	—	—	—	2	—	1.5	—	0.5	—	—	—	1400°C×5hr	1780°C×2hr	3.12	60	6.1
実施例5	80	—	10	—	7	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	1450°C×5hr	1800°C×2hr	3.20	82	8.5
比較例4	—	80	—	10	—	7	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	1450°C×5hr	1800°C×2hr	3.05	58	6.9
実施例6	70	—	18	—	5	—	—	—	3	—	3.7	—	0.3	—	—	—	—	1450°C×5hr	1780°C×2hr	3.22	85	8.9
比較例5	—	70	—	18	—	5	—	—	—	3	—	3.7	—	0.3	—	—	—	1450°C×5hr	1780°C×2hr	3.13	62	5.9
実施例7	80	—	10	—	6	—	—	—	2	—	1.5	—	0.5	—	—	—	—	1400°C×5hr	1780°C×2hr	3.25	79	7.6
比較例6	—	80	—	10	—	6	—	—	—	2	—	1.5	—	0.5	—	—	—	1400°C×5hr	1780°C×2hr	3.20	42	5.6
実施例8	85	—	5	—	—	—	7	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	1400°C×5hr	1780°C×2hr	3.18	70	6.9
比較例7	—	85	—	5	—	—	—	7	—	3	—	—	—	—	—	—	—	1400°C×5hr	1780°C×2hr	3.09	53	5.3

## 発明の効果

以上の説明で明らかのように、本発明方法によつて得られた窒化ケイ素の焼結体は、その機械的強度が高い。しかも焼結時にかかる収縮率が小さく寸法変化が少ないので、所望する形状の焼結体を寸法精度よく作製することができ、その工業的価値は大である。